

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

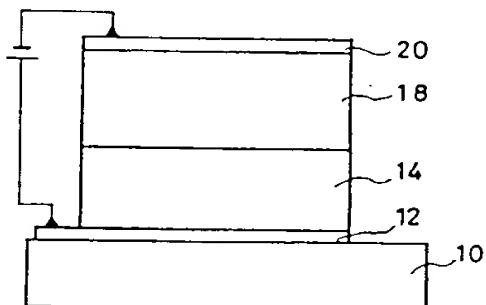


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5 H05B 33/22	A1	(11) 国際公開番号 WO 91/03142
		(43) 国際公開日 1991年3月7日(07.03.1991)
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/01043	(81) 指定国 AT(欧州特許), BE(欧州特許), CA, CH(欧州特許), DE(欧州特許)*, DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許), IT(欧州特許), JP, LU(欧州特許), NL(欧州特許), SE(欧州特許), US.	
(22) 国際出願日 1990年8月16日(16.08.90)	(添付)公開書類 国際調査報告書	
(30) 優先権データ 特願平1/211399 1989年8月18日(18.08.89) JP		
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP] 〒100 東京都千代田区九の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)		
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 細川竜輔 (HOSOKAWA, Chiaki) [JP/JP] 橋本 正 (KUSUMOTO, Tadashi) [JP/JP] 東 久洋 (HIGASHI, Hisahiro) [JP/JP] 〒299-02 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)		
(74) 代理人 井畠 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目10番13号 マガタニビル4階 Tokyo, (JP)		

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(54) 発明の名称 有機電界発光素子



(57) Abstract

An organic electroluminescent element in which an organic semiconductor zone and an organic insulator zone are held by electrodes. The organic insulator zone includes an organic light-emitting region which exhibits a luminance of greater than 50 cd/m² and an efficiency of greater than 0.02 lm/W. The organic semiconductor zone is composed of an electrically conductive high molecular oligomer. This organic element is capable of stable surface emission, and can be easily fabricated.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2826381号

(45)発行日 平成10年(1998)11月18日

(24)登録日 平成10年(1998)9月11日

(51)Int.Cl.⁸H 05 B 33/22
33/14
33/22

識別記号

F I

H 05 B 33/22
33/14
33/22D
A
B

(21)出願番号 特願平2-511496

(86) (22)出願日 平成2年(1990)8月16日

(86)国際出願番号 PCT/JP90/01043

(87)国際公開番号 WO91/03142

(87)国際公開日 平成3年(1991)3月7日

審査請求日 平成8年(1996)12月9日

(31)優先権主張番号 特願平1-211399

(32)優先日 平1(1989)8月18日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

前項の数4(全23頁)

(73)特許権者 99999999

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 細川 地潮

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出
光興産株式会社内

(72)発明者 楠本 正

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出
光興産株式会社内

(72)発明者 東 久洋

千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1280番地 出
光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 大谷 保

審査官 阿部 寛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】有機半導体帯域と有機絶縁体帯域とを電極で挟持した有機電界発光素子であつて、有機絶縁体帯域中に有機発光領域を有し、 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の輝度で発光効率が 0.021mW 以上である有機電界発光素子において、上記の有機半導体帯域が導電性高分子のオリゴマーからなることを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】有機絶縁体帯域中に電子障壁領域を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】有機絶縁体帯域中に正孔障壁領域を有することを特徴とする請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項4】発光作動時に 10^2 以上の整流比のダイオード作用を保有する請求項1～3のいずれかに記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、有機電界発光素子、つまり有機エレクトロルミネッセンス (EL) 素子に関する。

背景技術

従来、上記の有機EL素子として、米国特許第3,995,299号明細書に記載のものがある。この有機EL素子は、陽極／正孔注入層／ポリマー／電子注入層／陰極型の素子であり、初めて正孔注入層の概念が提案された。この場合、発光層であるポリマーの代表例として、ポリビニルカルバゾールが挙げられている。ここで、正孔注入層は、既ポリマーに強い電子受容性の化合物を加えて形成されたものであり、層間にカチオンを存在させる電子供与性の層である。この正孔注入層は、既ポリマーに電界印加下でホールを注入することができる。

電子注入層は、強い電子供与性の化合物を加えて形成

されたものであり、層内にアニオンを存在させる電気伝導性の層である。この電子注入層は、既ポリマーに電界的印加下で電子を注入することができる。

更に、R.H.Partridge, Polymer, 24, 247 (1983)によれば、正孔注入層及び電子注入層が詳細に開示されており、これらにより、低電圧で有機絶縁物に電子とホールを注入できることが示されている。

しかしながら、上記の方法においては、強い電子供与性の化合物として極めて酸化しやすい金属Ce等を用いているので、必ずしも安定な発光が得られない。また、電子受与性の化合物としてAlCl₃等といった酸化剤を用いており、よって高電界印加の下では、AlCl₃⁻等のイオンの可動により安定な発光動作は得られない。

なお、この型はMISM (Metal-Semiconductor-Insulator-Semiconductor-Metal) 型の素子の一種の型を見ることもできる。

特公昭61-7635号公報によれば、陽極／正孔注入帯域／発光帯域／陰極型の素子において、正孔注入帯域にポルフィリン系化合物を用いて、そして結合剤を有する有機発光体を発光帯域に用いるというものが開示されている。この素子によれば、30V程度の印加電圧及び100mA/cm²程度の電流密度で、160cd/cm²程度の発光が可能になった。また、ポルフィリン系化合物を用いることにより、発光帯域への正孔注入を低電圧で安定に行うことができるようになった。しかしながら、この素子では50cd/cm²以上の高輝度での発光効率が小さく、最高0.0181mW程度であった。

特開昭59-194393号公報によれば、陽極／正孔注入帯域／発光帯域／陰極型の素子であって、正孔注入帯域にトリフェニルアミン誘導体を用いた素子が開示されている。この素子によれば、20V程度の印加電圧及び100mA/cm²程度の電流密度で、数百cd/cm²の発光が可能になった。この発光特性は実用化域に到達できるものであった。

ところで、光導電性部材として電荷発生層／電荷輸送層型の構成を用いることは既に知られており(例えば、電子写真学会誌、第25巻、第3号、62頁～76頁)、その電荷発生層／電荷輸送層型の構成において、上記のトリフェニルアミン誘導体を電荷輸送層に用いて、正孔を輸送するようにした素子も知られている(例えば、特開昭53-27033号公報、同51-58445号公報、米国特許第4,127,412号)。

また、電界印加時にこの電荷輸送層内に正孔が電極より注入され、輸送層内を輸送されることも知られている(例えば、米国特許第4,251,621号明細書、特公昭59-821号公報)。

上記の米国特許第3,995,299号明細書に開示された正孔注入層が電気伝導性であるのに対して、上記の電荷輸送層に用いられるトリフェニルアミンの誘導体は絶縁体であり、それ単独では輸送されるべき正孔を保有していない。

しかし、適当な陽極を用いれば、上記の特開昭53-27033号公報、同51-58445号公報、米国特許第4,1251,621号明細書、同4,127,412号明細書、そして特公昭59-821号公報等で開示された性質により、電界印加時に陽極より発光帯域まで正孔を輸送できることは明らかであり、これに着目し、前記特開昭59-194393号公報に記載の発明がなされたものである。更に、トリフェニルアミン誘導体を用いた正孔注入帯域は電子を輸送しないので、正孔注入帯域と発光帯域側の界面に電子を蓄積し、素子の発光効率を上昇させることが提案されている(例えは、Appl.Phys.Lett., 第51巻, 913頁, 1987年及びJ.Appl.Phys. 第65巻, 3610頁(1989年))。

この素子構成の問題点は、正孔注入帯域に用いるトナー性のトリフェニルアミン誘導体と、発光帯域に用いる発光材料である化合物とが、励起錯体(エキサメチックス)を形成する場合が多いということである。励起錯体は、正孔注入帯域と発光帯域の界面に形成されるが、発光効率の減少をもたらすと共に、発光動作途中で界面の劣化を引き起し、素子の寿命低下の原因の一つとなる。もちろん、エキサメチックスを形成しない発光材料を選定すれば良いが、発光材料の選定に関して苦しい制限を加え、特開昭59-194393号公報に開示された少数の電子輸送性発光材料においてのみ、実用的特性を与えた。このため有機発光材料を用い各種の発光色を得るには不利であった。

他方、トリフェニルアミン誘導体を上記の光導電性部材で知られている別の電荷輸送材に代えようとする試みもあるが(例えは、日本学術振興会、光電相互交換、第125委員会、第129回研究会資料、80頁)、寿命等で問題で必ずしも成功していない。

また、光導電性部材として用いられる電荷輸送材は必ずトナー性を有するアミン成分を持つため、上記の発光材料とトリフェニルアミン誘導体とで生じるエキサメチックスの問題を回避するのが難しい。

ところで、Synthetic Metals第28巻、第C号、1989年に上げば、導電性高分子を半導体層(S層)とするMS接合素子が各種開発されている。これらの導電性高分子は半導体として機能するので、良好な整流化(順方向電流値/逆方向電流値)を持つダイオードが作製されている。特に、フィルム等に上げば、チオフェンオリゴマーが半導体であり、これは蒸着法によって薄膜形成が容易なため、これを用いてMS接合素子を容易に作ることができるとされている(同書、同巻、同号、705頁、1989年)。更に、チオフェンオリゴマーは通常P型であるが、熱処理に上りN型半導体にもなり得ることが示されている。

しかし、これもMS接合であるダイオードでは発光電子一電子層は得られない。

本発明の目的は、絶縁体であるトリフェニルアミン誘導体を用いた陽極／正孔注入層／発光層／陰極型の素子

上同等以上の実用化域の輝度達成と発光効率が可能で、而発光が可能であり、発光が安定しており、しかも簡易に作製することができる新規な素子構成である有機電界発光素子を提供することにある。

また本発明の別の目的は、上記トリフルオロアルミニン誘導体等の正孔注入層を用いた素子では回避しがたい励起錯体の形成の問題を回避でき、各種発光色が表現可能な有機電界発光素子を提供することである。

さらに本発明の別の目的は、有機半導体帯域を用いたMS接合ダイオードを改良し、電界発光しうるMIS型(MIS ISD)ダイオードである有機電界発光素子を提供することである。

本発明は、有機半導体帯域と有機絶縁体帯域とを電極で挟持した部材を基板上に配置した有機電界発光素子であって、有機絶縁体帯域中に有機発光領域を有し、 $50\text{cd}/\text{m}^2$ 以上の高輝度で $0.02\text{mJ}/\text{W}$ 以上の実用化に必要な発光効率を有することを特徴とするものである。

さらに上記の構成において、有機半導体帯域とは半導体性(電気伝導性)を保有する帯域のことであり、これを導電性高分子のオリゴマーによって形成することも特徴としている。

有機絶縁体帯域とは、上記の有機半導体帯域に比べて導電率が低い帯域であり、有機化合物によって形成されるものである。この帯域中に発光領域が設けられる。また、この帯域中に電子障壁領域又は正孔障壁領域を設けることもできる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る有機EL素子の一例を模式的に示す側面図、第2図～第4図は上記の有機EL素子における正孔及び電子の移動の状態を示す模式図である。

また、第5図は実施例1で得られた素子の電流密度-電圧特性を示すグラフである。第6図は実施例10で得られた化合物の赤外線吸収スペクトルを示す。第7図は実施例13で得られた素子の電流密度-電圧特性を示すグラフである。また、第8図は実施例12で得られた化合物の赤外線吸収スペクトルを示す。

11・・有機半導体帯域、18・・有機絶縁体帯域、12、20・・電極、10・・基板

発明を実施するための最良の形態

上記の素子の具体例として、以下のような素子構成例が考えられる。

- (1) 陽極P型半導体帯域(P-S)／発光領域(Em)／陰極
 - (2) 陽極P-S電子障壁領域(eB)/Em/陰極
 - (3) 陽極P-S/eB/Em/n型半導体帯域/n(N-S)／陰極
 - (4) 陽極n-S/eB/Em/正孔障壁領域(pB)/N-S/陰極
 - (5) 陽極P-S/Em/pB/陰極
 - (6) 陽極n-S/Em/pB/N-S/陰極
- (注) Em, eB及びpBは、いずれも絶縁体帯域に含まれる。

特に、(3)、(4)及び(6)のものは、MNTSM型であり、MIS型の発展型と考えられる。

以下、本発明に係る有機電界発光素子を各構成要素毎に説明する。

基板

上記の各素子は、いづれも基板に支持されていることが好ましい。この基板の材料については、特に制限はないが、従来有機EL素子に慣用されているもの、例えば、タラス、透明プラスチック、石英等を用いることができる。

電極(陽極)

本発明の有機EL素子における陽極としては、仕事間数の大きい(例えば、1eV以上)金屬、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を材料とするものを用いるのが好ましい。この上位にな材料の具体例としては、Au、Cu、ITO、SnO₂、ZnO等が挙げられる。この陽極は、例えば、これらの材料に蒸着やスパッタリング等の処理を施して、その表面上に薄膜を形成させることによって作製される。

この電極より発光を取り出す場合には、透過率を10%より大きいとするのが好ましく、また、電極としてシート抵抗は、数百Ω/□以下が好ましい。さらに薄膜は、材料にもよるが、通常は500nm以下、好ましくは10~220nmの範囲で選ばれる。

電極(陰極)

一方、陰極としては、仕事間数の小さい(例えば、1eV以下の)金屬、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。この上位な電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム-銅混合物、Al-MgO₂、ナトリウム、インジウム等が挙げられる。これらの電極物質に蒸着やスパッタリング等の処理を施して、薄膜を形成させることにより、陰極を作製することができる。

また、電極としてのシート抵抗は数百Ω/□以上が好ましく、膜厚は通常500nm以下、好ましくは、10~220nmの範囲で選ばれる。

なお、本発明の素子においては、以上に説明した陽極又は陰極のいずれか一方を透明又は半透明にしておくことが好ましい。これにより、発光された光を効率よく透過させ、取り出せることが可能となる。

導電性高分子のオリゴマーによる有機半導体帯域

上記其役型の導電性高分子はアンドーフ状態にて半導体であることが知られており、ポリアセチレン、ポリオフェン、ポリヒロール、ポリブチレンセレン等、ポリバラブチレン、ポリアセリン等が化学的合成法、電解重合等によって合成されている。これらの導電性高分子及びこれらの共重合体(例えば、ポリブチレーニルセレン等)のオリゴマーには、例えばチオフェン、チオフェニル、ポリトリフェニルメタン、チオフェニル等の芳香族半導

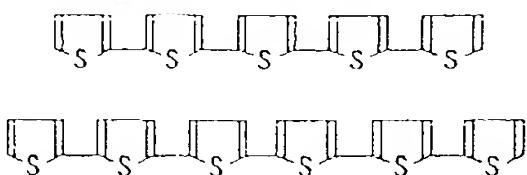
体であるものが存在し、これら通常高分子が蒸着法により薄膜化できないのに対し、蒸着法により簡単に薄膜化できる (Synthetic Metals, 第28巻, 第C705頁, 1989, 米国特許第 U.565,860号明細書及びSynthetic Metals, 第25巻, 第121頁, 1988)。そして、蒸着によって形成された薄膜は、電解重合法によって形成された導電性高分子に比べて、薄膜側に優れており、その表面は平滑であり、しかもビンホールが少ない。

これらの導電性高分子のオリゴマーによって半導体帯域を形成し、好ましくは電極と絶縁帯域に挟持された薄膜層として用いた場合、電解印加時に半導体帯域から絶縁帯域に著しい電荷注入が生じることが発見された。P-S (P型半導体帯域) を用いた場合は絶縁帯域に正孔注入が生じ、一方、N-S (N型半導体帯域) を用いた場合は、絶縁帯域に電子注入が生じる。この帯域を薄膜層とした場合は、その薄膜は、好ましくは10nm～100nmである。10nm未満では、薄膜を形成するのが困難となり、好ましくはない。

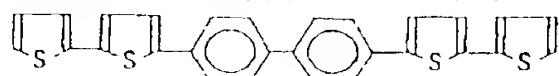
また、この薄膜層を通して発光を取り出す場合には、薄膜を100nm以下とするのが良く、それ以上では、この薄膜によって光が吸収されてしまい、取り出す光の減少が生じる。

半導体帯域である薄膜層の形成方法としては、スピンコート法、キャスト法、IB法、真空蒸着法等の各種の薄膜化法を用いることができる。均質でビンホールのない薄膜を形成できるという点からすれば、真空蒸着法が最も好ましい。

真空蒸着法を用いて、上記の半導体帯域より成る薄膜層を形成するときには、次のような処理が行われる。まず、真空槽を用意し、その中に抵抗加熱ボート又はるつぼを設置する。抵抗加熱ボート又はるつぼは、予め通電できるようになっている。この状態で、薄膜層を形成する有機化合物を真空槽内の抵抗加熱ボート又はるつぼ内へ入れる。その後真空槽を、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-3}$ Paの



さらに、上記の導電性高分子のオリゴマーには、半導体帯域としての性質を損なわない範囲で各種置換基、例えばアルキル基、シクロヘキシル基、アルコキシ基を導入することができる。この導入により、薄膜性の改善や、陽極及び陰極からの電荷注入のしやすさの改善（ホーミック接合性の上昇）を行うことができる。また特に、上記の導電性高分子の共重合体のオリゴマー、例えば



真空中まで排気し、上記のボート又はるつぼに通電して温度を上げる。このとき、水晶振動子式膜厚計にて上り、蒸着速度0.01～50nm/日の範囲で化合物が昇華するまでに温度を上げる。この温度は、用いる有機化合物の種類と希望する蒸着速度によっては既定まるが、150°C～500°Cの範囲にある。なお、基板温度は、蒸着によって堆積した有機化合物より成る薄膜が希望する状態になるような温度に設定される。また、蒸着温度が過度に高くならないように注意する必要もある。さもないと、有機化合物の分解が生じて半導体帯域の性能に悪影響を与える。

上記の蒸着条件は代表例であって、使用する有機化合物の昇華温度、目的とする薄膜の状態（例えは、微結晶、アモルファス性等）の選択、薄膜性（平坦性）、結晶の配向状態等により、特定の条件に定められる。

上記の導電性高分子のオリゴマーの中では、含メチレンオリゴマーが好ましい。このものは、真空蒸着が可能であり、α-キンクチオフェン及びα-セキシチオフェンは膜厚100nm以下の薄膜でも容易に形成できるので、特に好ましい。更に、薄膜を保持する点を考慮すれば、α-セキシチオフェンが特に適している。α-キンクチオフェン等のオリゴチオフェンオリゴマーは、多くの文献に従って合成することができます (Synthetic Metals, 第28巻, 第C705頁, 1989及びそれに引用されている文献)。

重要な点は、これらの合成されたものを更に精製する点である。α-キンクチオフェンは、溶液からの再結晶により精製することが可能であるが、α-セキシチオフェン（更に多量体等）は難溶であり、再結晶による精製はできず、温度勾配昇華精製法を用いて精製するのが良い (Gittman及Lyon著Organic semiconductor Part A, Robert Krieger Publishing Company, Florida, 1981, 第3章)。同様に多量体であるオリゴマーは、難溶性に上記の昇華精製を用いるのが好ましい。

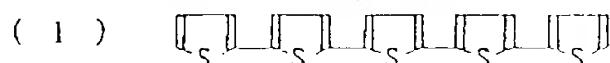
α-キンクチオフェン

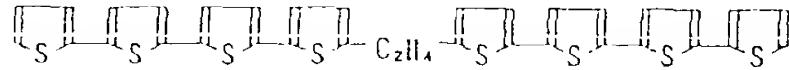
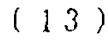
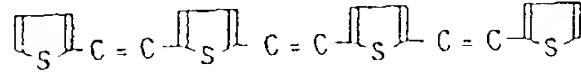
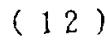
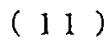
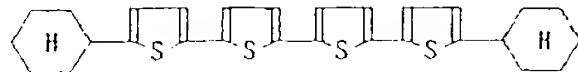
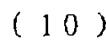
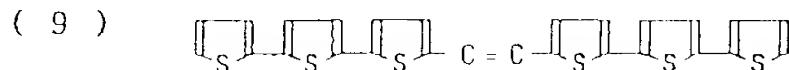
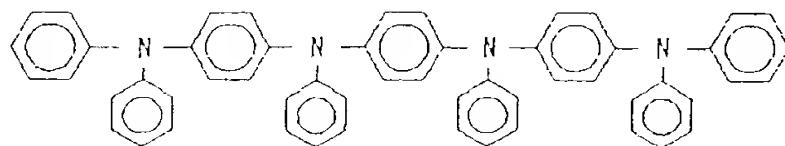
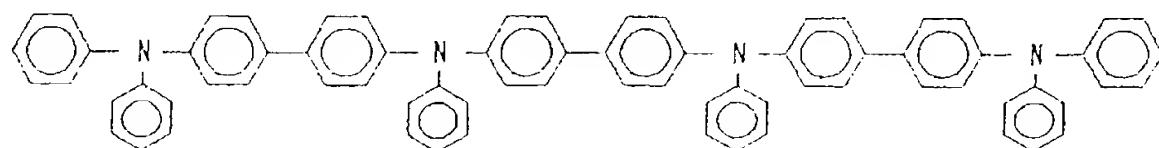
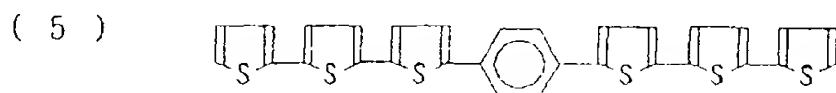
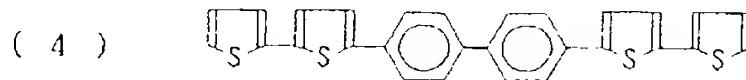
α-セキシチオフェン



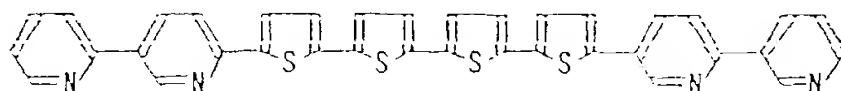
等を用いてワードギヤップ化し、絶縁体帯域の導電性の改善等も行うことができる。

半導体帯域として用いることのできる導電性高分子のオリゴマーを例示すると、次の通りである。

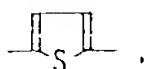




(14)



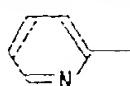
ここで(1)～(11)の例において、含



又は含



のものはP型半導体性を保有し、含



又は含



のものはN型半導体性を保有していた。また、上記

(1)～(14)の化合物は一般的には実施例10,12に示すようにグリニヤール法(実施例10及び12を参照)により合成できる。但し、化合物(12)においては、ウツチャヒ法により合成されるものである。

有機絶縁体帯域

この帯域は、半導体帯域に比べて導電率の低い帯域である。この帯域中に有機螢光性の化合物より成る発光領域が含まれている。この発光領域は薄膜層であり、他の領域である薄膜層と接し合せて絶縁帯域としても良いし、他の領域中に分散されている粒状の領域であっても良いし、他の領域と混在した絶縁帯域としても良い。ここで述べられている他の領域とは、電子障壁領域又は正孔障壁領域のことである。

電子障壁領域を用いるときは、好ましくは、薄膜層をし、より好ましくは、薄膜層である発光層を用い、陽極に近い方から電子障壁層／発光層とする。

なお、発光領域は、電子障壁領域でない領域、例えば単なるバインダーの材料(接着剤)から成る領域と合わせて絶縁体帯域としても良い。その際には、発光領域への電荷の注入及び発光領域内での電荷の輸送が阻害されないようにすることが好ましい。また、上記に当たる領域として、単に正孔を輸送する正孔輸送領域及び単に電子を輸送する電子輸送領域が存在する。

発光領域

この領域は、固体状態で螢光を有する有機化合物よりなり、厚さが5μm～50μm程度の薄膜状のもの(発光層)が好ましく、更に次の3つの機能を持つている。

(1) 電界印加時に陽極P-S(P型半導体帯域)又はeB(電子障壁領域)等外部から正孔を注入することができ、且つ、陰極又はN-S(N型半導体帯域)等の外部から電子を注入することができるという注入機能。

(2) 注入された電荷を電界の力で移動される輸送機

能

(3) 電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光に与げる発光機能。

なお、正孔の注入され易さと電子の注入され易さに違いがあるても良いし、正孔と電子の移動度で表される輸送能力に違いがあることも良い。

上記の注入機能に対して、発光層の子オノ化半導体が一役、適当な陽極材料を選べば比較的の正孔を注入し易い点から、6.0eV以下であることが好ましい。一方、電子親和力は、適当な陰極材料を選べば比較的の電子を注入し易い点から、2.5eV以上であることが好ましい。

また、上記の発光機能に対しては、固体状態で螢光性が強いことが望ましい。これは、このような発光層はそれを形成する化合物自身、その会合体または結晶等の励起状態を変換する能力が大きいからである。

本発明の有機化合物における発光領域に用いられる有機化合物については、上記の性質を有する薄膜形成性のものであれば、特に制限はなく、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。この有機化合物としては、例えば、多環縮合芳香族化合物、ベンゾチアゾール系、ベンゾイミダゾール系、ベンゾチアゾール系等の螢光増白剤、金属キレート化オキサノド化合物、ジスチルベンゼン系化合物などを用いることができる。

上記の多環縮合芳香族化合物としては、例えばシナセレン、ナフタレン、フランセレン、ビレン、クリセン、メリレン骨格を含む縮合環発光物質や、約8個の縮合環を含む他の縮合環発光物質等を挙げることができる。

また、上記の各系の螢光増白剤としては、例えば昭開昭59-191393号公報に記載のものを用いることができる。その代表例としては、2,5-ビス(5,7-ジエチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール; 1,4-ビス(5,7-エチル-2-ベンゾオキサゾリル)-スチルベン; 1,4-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-アセチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-スチルベン; 2,5-ビス(5,7-ジエチル-2-ベンゾオキサゾリル)-チオフェン; 2,5-ビス[5,7-ジ-(2-メチル-2-アセチル)-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジエチルチオフェン; 2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)-チオフェン; 1,4-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)-セフロリル; 5-メチル-2-[2-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)-2-メチル-2-アセチル]チオフェン等である。

ル】ベンゾオキサゾール-2-【2-（4-クロロブチニル）ビニル】ナフト【1,2-d】オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2,2'-[（p-フェニレンジビニレン）-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-（4-（2-ベンズイミダゾリル）フェニル）ビニル]-ベンズイミダゾール-2-[2-（4-カルボキシブチニル）ビニル]-ベンズイミダゾール等のベンズイミダゾール系等の蛍光増白剤が挙げられる。

前記の金属キレート化オキソイド化合物としては、例えは特開昭63-295695号公報に記載のものを用いることができる。その代表例としては、トリス（8-キノリノール）アリミニウム、ビス（8-キノリノール）マクネシウム、ビス（ベンゾ【1,2-8-キノリノール】亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラート）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノール）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノール）アルミニウム、8-キノリノールチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノール）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノール）カルシウム、ボリ（亜鉛）（D）-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリノエニル）メタン】等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオン等があげられる。

また、前記のジスチリルベンゼン系化合物としては、例えは特願平1-029681号公報に記載のものを用いることができる。

更に、前記の化合物以外に、例えはフクロベリノン誘導体（日本技術振興会、光電相互変換、第125委員会、第129回研究会資料）、スチルベン系化合物（特開昭62-312356号、同63-80257号、同63-313932号、同63-308859号）、クマリン系化合物（特願昭61-009995号、特願平1-054957号、同1-060665号、同1-068387号、同1-075035号）及びジスチリルビラジン誘導体（特願平4-075936号）等も発光層に用いることができる。

前記の有機化合物から成る発光層は、所望に応じて2層以上の積層構造をとっても良いし、米国特許第4,769,292号明細書に開示されているように、ホスト物質と蛍光物質とから形成されていても良い。この場合、ホスト物質は薄膜状の層であって、発光領域の機能のうち、注入機能、輸送機能及び発光機能の一部を受け持ち、一方、蛍光物質はそのホスト物質の層の中に微量（数モル%以下）存在させ、電子と正孔の結合に応答して発光するといった発光機能の一部のみを担っている。

また、発光領域に用いる有機化合物は薄膜性を有しな

い化合物であっても良い。例えは、1-エトキシ-1,3-オクタジエン-2,4,4,4-テトラブロモエル-1,3-オクタジエン-テトラブロモエル、シタジエン等も用いることができる。

発光領域である発光層の形成方法は、半導体晶膜を薄膜化して形成する前記の方法に準ずれば良いが、蒸着法を用いるのが、より好ましい。蒸着法による薄膜形成は、やはり半導体晶膜を蒸着して薄膜化に形成する際の説明に従えば良い。

電子障壁領域

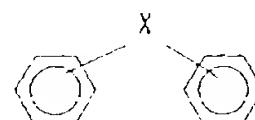
この領域は、電離基増幅時に電子を陽極側に輸送するための電子を、内部に保つ働きを持ち、且つ、発光領域の有機化合物の電子親和力（固相）よりも小さな電子親和力（固相）を持つ有機化合物より成るものである。上記の電子親和力の値は、好ましくは、0.5eV以上である。

この領域を入れた電子構成は、前述した電子構成例

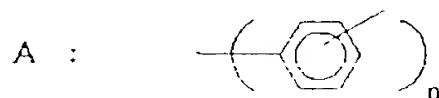
（1）よりも発光効率が上昇し、高輝度、高効率の電子を与える。電子障壁領域は、好ましくは薄膜層である電子障壁層として用いる。この電子障壁層は、これに隣接する発光領域内に電子を留めるために、発光層より多くが3eV付近の電子親和力を有つので、少なくとも3eV以上、好ましくは2,6eV以下の電子親和力を持つという附加的な性質があることは注目される。このことは、電子に対する障壁となることは、電子を輸送しないといつて過度を必ずしも持つ必要がなく、発光領域より電子が充分に注入され難いことに充分であることを意味している。

好ましい電子障壁領域の材料の例としては、下記の般式（1）が挙げられる。

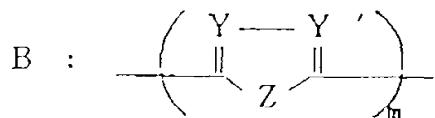
般式（1）



ここで、Xは下記のA,B又はCであるが、A,B,Cの組合せで-A-B-A-, -B-B-A-, -C-C-A-B-, -C-B-B-, -C-C-C-等により構成して良い。但し、Y,Y'は-N=又は-CR'=であり、Zは-O-, -S-, NR'-である。ここで、R'は水素原子、アセキル基、アリール基等である。



(nは1～4の整数)

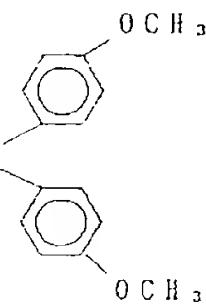
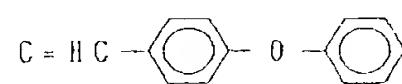
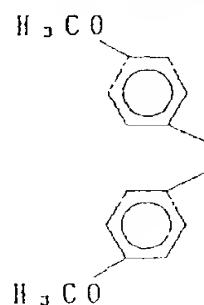


(mは1～3の整数)

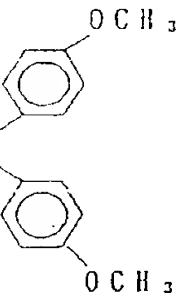
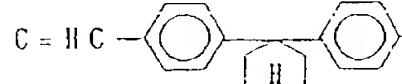
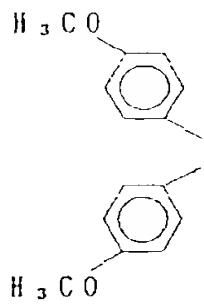


[ここでR¹, R²は独立に水素またはArまたはアルキル基またはシクロヘキシル基である。Arはフェニル、オクチル等のアリール基である。]

上記の一般式(I)の化合物には電子障壁領域の材料



または



も電子障壁領域の材料として用いることができる。

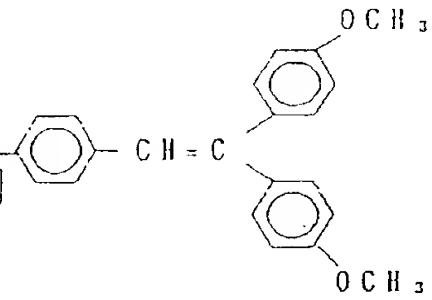
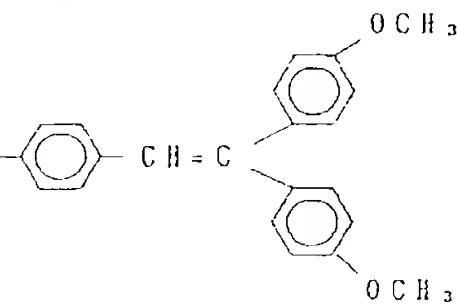
上記の材料より成る電子障壁層は、微結晶状薄膜又はアモルファスでもよいが、薄膜性が良いことが必要であることで限定される。微結晶状薄膜である場合、有機結晶は芳香族化合物である限り正孔輸送性をもつので(M. Pope and C. E. Senberg著, Electronic Processes in Organic Crystals, Clarendon Press, New York, 1982, 337頁)、先行技術における正孔伝達化合物のように特定の分子構造、例えば芳香族アミンを持つではなく、前記のように電子親和力の一定の条件を満たせば良いという条件なのであるので、著しい選択範囲の拡張を与える。

薄膜性が悪い電子障壁材料は、センホールにより障壁層として機能しないので用いるべきでない。

電子障壁領域の材料を選定する上でさらに重要な点

としての性質が保存される限り、各種置換基が導入されても良いが、好ましくは、アルキル基、アリール基、メトキシ基等である。

さらに、



は、発光領域の材料とエキサイブレックス(励起錯体)を形成しないものを選ぶことである。多くの場合、エキサイブレックスはEL発光の効率の減少と発光の長波長化をもたらす。従って、エキサイブレックスを形成する上うな組合せで絶縁体帯域を形成し、MISM又はMSIM電子とした場合、通常の照明下で視認できるEL発光を得ることはたやすいが、発光効率が小さく実用的でない場合が多い。

本発明の素子構成では、電子障壁層に用いる材料は前記のように幅広い選択範囲を持つ上にドナー性であるアミン成分をもつ必要がないので、電子障壁層に充満層におけるエキサイブレックス性の界面を容易に避けられることができ、発光効率の大さい素子を得ることが可能である。従って、発光領域の材料の選択範囲が広がり、赤、青、

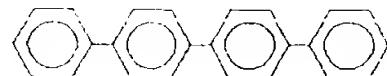
黄、緑、紫、オレンジ色等の各種発光色の素子実現の可能性を提供できる。

電子障壁領域は、好ましくは薄膜層として用い、さらに好ましくは薄膜層とされた発光領域とあわせて绝缘体帯域とする。この薄膜層である電子障壁領域（電子障壁層）の形成方法は、半導体帯域を薄膜層として形成する前記の方法に準じればよいが、蒸着法を用いるのが、より好ましい。この場合には、半導体帯域を蒸着にて形成

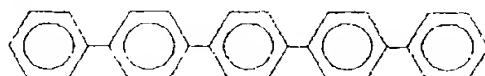
して半導体層とする際の前記の説明に準じればよい。この半導体層は、好ましくは、0nm～50nm、特に好ましくは15nm～30nmである。

電子障壁領域に用い得ることのできる化合物を例示すれば次の通りである。

(1)

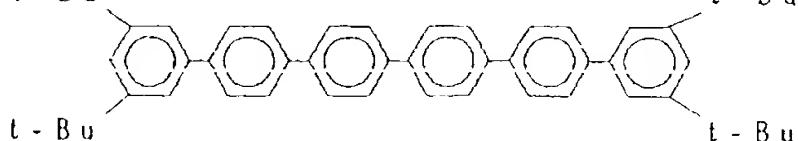


(2)



(3)

t-Bu

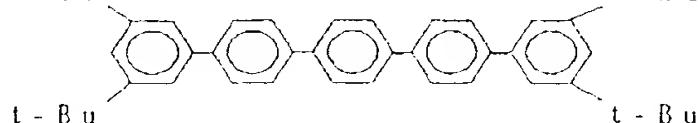


(TBS)

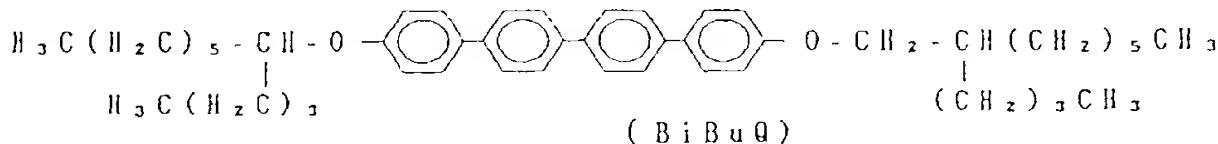
(t-Bu : タータルキリーブチル基)

(4)

t-Bu

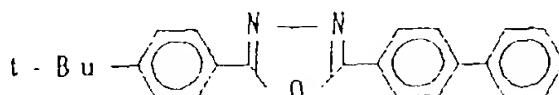


(5)



(6)

t-Bu



(t-Bu PBD)

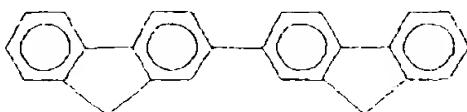
(7)



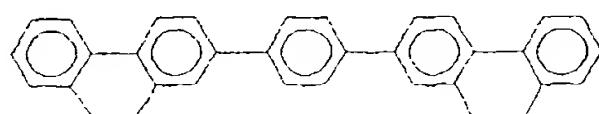
(8)



(9)



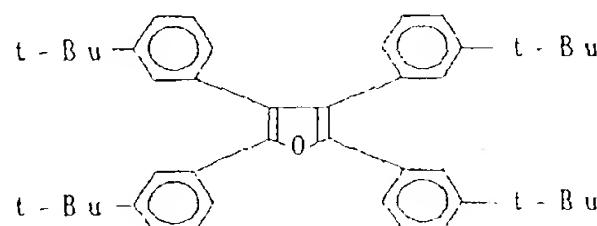
(10)



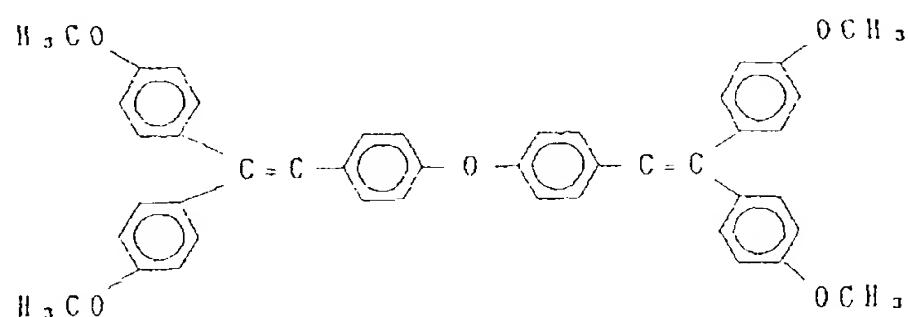
(11)



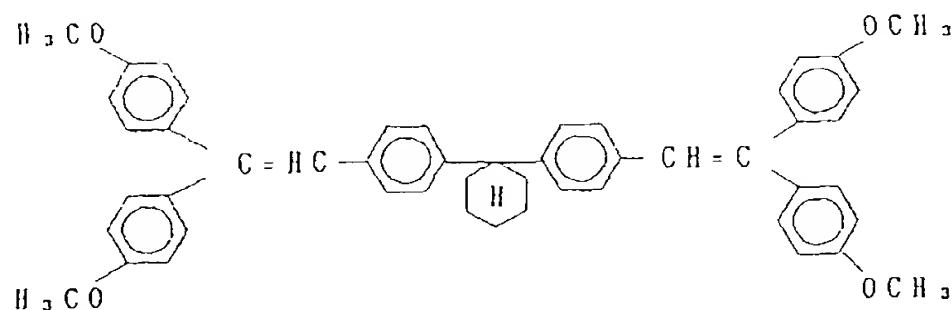
(12)



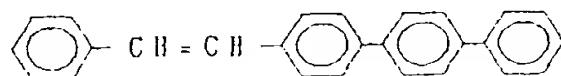
(13)



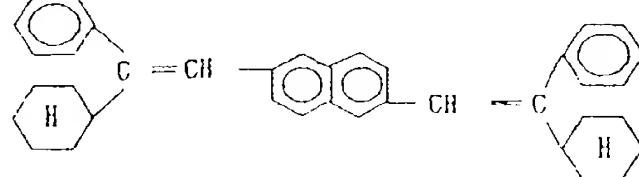
(14)



(15)



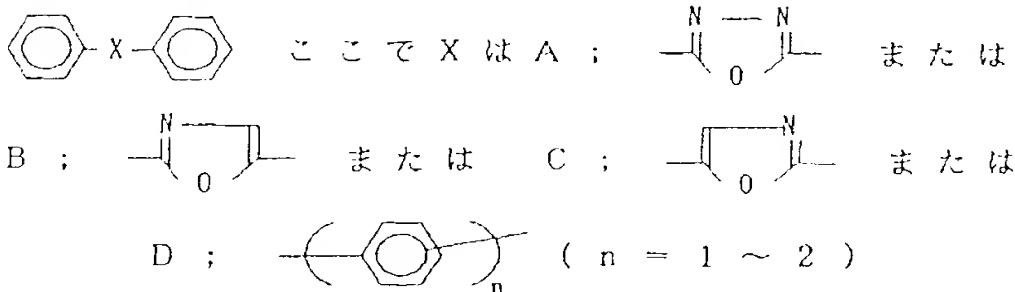
(16)



ここで化合物(1)～(5)については、市販(ラムダフィズィクス社製)のものであり、化合物(6)～(8)はアルトリック社製の市販品であるので、容易に入手可能である。又化合物(9)、(10)は公知であり容易に合成できる。又化合物(11)、(12)についてはグリニヤール法、化合物(13)～(16)についてはウツティヤセ法の合成法に従い容易に合成できる。

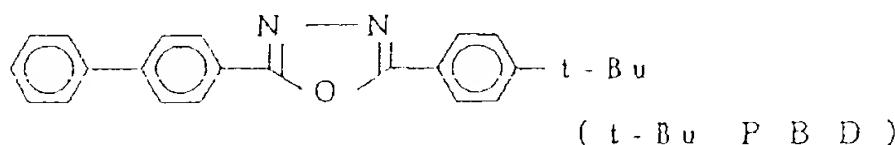
正孔障壁領域

電子障壁の対する概念とし正孔障壁領域が存在する。この領域は、電界印加時に膜内を陰極側に輸送されている。

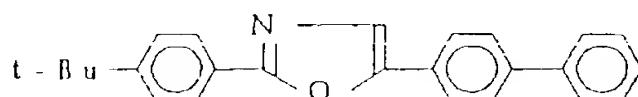


の任意の組合せ $-A-$, $-B-$, $-C-$, $-A-B-$, $-A-C-$, $-A-D-A-$, $-A-D-$, $-B-C-$, $-C-D-$, $-D-D-$, $-D-C-A-$ 等である。

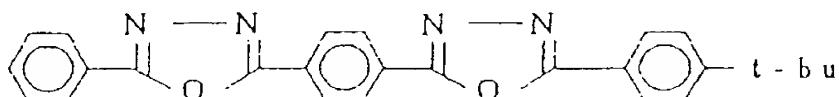
(1)



(2)



(3)



素子の製造方法

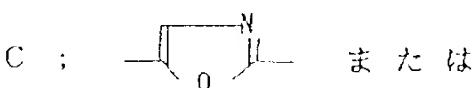
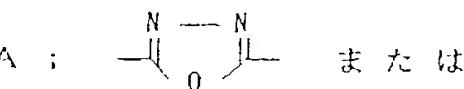
(1) 陽極／半導体基板／発光領域：陰極型の素子の作製：

適当な基板に陽極用の材料より成る薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim200\text{nm}$ の薄膜になるまでに、蒸着、スパッタリング等の方法によって形成する。陽極を作製した後、前記半導体基板の材料を好ましくは薄膜層として形成し、半導体基板を設ける。

薄膜化方法としては、スピンドロート法、キャスト法、蒸着法等があるが、均質かつ平滑で、しかもスピンドロート法の蒸着を得るために、蒸着法が好ましい。この蒸着法

の面積を膜内に留める働きを保持し、且つ、発光領域のイオン化カルキニ(同様)よりも大きなイオン化カルキニを作り、有機化合物より成るものである。従って効率的なイオン化カルキニとして 5.9eV 以上であるならば、始号の発光領域を形成する化合物より大きいので用いられる。この領域を入れた素子構成は素子構成(1)よりも発光効率が上昇する場合がある、好ましい正孔障壁領域の材料としては一般式(11)のものが例として挙げられる。

一般式(11)



上記一般式(11)の化合物には性質が保持される限り、アルキル基、アリール基等の各種置換基が置換されてもよい。用いることのできる化合物の例としては次の通りである。

を用いる場合、その条件は、前述した通りである。膜厚は、発光を半導体基板を通して見る場合には、 100nm 以下が好ましく、薄膜とて形成する困難性を避けねばならぬ。 10nm 以上を下ることが好ましい。

更に、この層の上に、好ましくは薄膜とした発光領域を半導体基板と同様の方法にて作製する。好ましくは、このときの薄膜 $15\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $20\text{nm} \sim 150\text{nm}$ である。更にこの上に陰極の材料をスパッタリング法又は蒸着法等で薄膜化し、所望のALSI構成の有機EL素子が得られる。

なお、順序を適宜にて、陰極、発光層、半導体層、陽

極の順に形成して田子子としても良い。

(2) 陽極／半導体帯域／電子障壁領域／発光領域／陰極型の素子の作製：

(1) の素子作製と同様にして陽極、半導体層を形成し、更にその上に電子障壁材料を半導体帯域の薄膜化法と同様にして薄膜化し、電子障壁層とする。このときの薄膜は好ましくは0～50μm、特に好ましくは5μm～30μmである。更に、(1) と同様にして発光層、陰極を順次形成し、所望の田子子とする。

なお、順序を逆にして陰極、発光層、電子障壁層、半導体層、陽極の順に形成しても良い。

(3) 陽極／半導体帯域／発光領域／半導体帯域／陰極等他の素子構成の場合、(1) 又は(2) に準じて素子作製を行えば良い。他の素子構成の場合も、(1)、(2) に準じて素子作製を行う。

次に、有機田子子の発光機構について説明する。

第1図は、有機田子子の一例である陽極P型半導体帯域／絶縁体帯域／陰極型の素子を模式的に示す図である。同図において、基板10の上に陽極12、P型半導体帯域14、絶縁体帯域18、そして陰極20が順々に接合されている。

第2図は、電界を素子に印加していないときの状態を示している。P型半導体帯域14には正孔(+)が存在しているが、絶縁体帯域18には何も電荷は存在していない。

第3図は、陽極12に正、陰極20に負電位を印加した場合の素子の初期状態を示している。P型半導体帯域14に存在する正孔は絶縁体帯域18に注入される。それと同時に、欠乏した分の正孔は速やかに陽極12より供給される。一方、電子(-)は陰極20より絶縁体帯域18に注入される。

第4図は第3図の直後の状態を示している。第3図の状態は即座にこの状態へ移行する。絶縁体帯域18内の正孔は、陰極20との界面に向けて移動する。それと同時に、陰極20より絶縁体帯域18内に注入された電子は、P型半導体帯域14との界面に向けて移動する。この電荷の移動の工程で正孔と電子が出会い、そして再結合し、発光領域で励起状態

(④) で示してある)

が形成される。この励起状態は発光によって解消され、素子から光が放出される。陰極20からの絶縁体帯域18内に注入された電子が、時には絶縁体帯域18内を素通りして、P型半導体領域14へ行くという好ましくない状態が生じる場合もある。これを防ぎたい場合には、絶縁体帯域18内に、P型半導体帯域14に接触する電子障壁領域を形成すれば良い。一方、P型半導体帯域14より絶縁体帯域18に注入された正孔が、絶縁体帯域18内を素通りして陰極20へ行く好ましくない状態を生じる場合もある。これを防ぎたい場合には、絶縁体帯域18内に、陰極

20に接触する正孔障壁領域を形成すれば良い。

有機田子子の動作状態

このようにして得られた本発明の有機田子子は、直流通電圧を印加する場合には、陽極を+、陰極を-の極性として電圧1～30V程度を印加すると、発光が透明又は半透明の電極側より観測できる。また逆の極性で印加しても素子はダニオードであるので直流は流れず光は全く生しない。更に、交流印加を印加する場合には、陽極が+、陰極が-の状態になったときのみ発光しないが、印加する交流の波形は任意で良い。

合成例1 (α-セキシチオフェンの合成)

公知の文献(例えはHETEROCYCLES, 第20巻, 第10号, 1937頁, 1983年)に従って合成し、赤黒色の粉末を得た。これを昇華精製法にて精製し、暗赤色の粉末を得た。この粉末は、融点が304°C～306°Cであり、EDマススペクトルでm/e=191と測定され、α-セキシチオフェンと同定された。

合成例2 (α-キシチオフェンの合成)

公知の文献(例えはTetrahedron, 第38号, 3347頁, 1985年)に従って合成し、THF溶液より再結晶化し、暗褐色の粉末を得た。このものは、融点が256.5～258°Cであり、EDマススペクトルでm/e=142が主であるが、若干の5量体以上の多量体があることがわかった。更に、昇華精製法にて精製し、明褐色の粉末を得、EDマスにてm/e=142と測定された。多量体に主なピークはなく、α-キシチオフェンと同定された。

以下、いくつかの実施例を挙げ、これらについて説明するが、本発明はこれらによってなんら限定されるものではない。なお、実施例によるように、各種発光色が高輝度、高発光効率で到達できる。これは、本発明の素子構成を用い、励起錯体を回避した結果であることを強調しておく。したがって、本発明の素子構成を用いれば、様々な材料にて良好な結果が得られるることは明確である。

実施例1

透明電極として用いる膜厚100μmのITOが付いているガラス基板(サイズ25mm×75mm×1.1mm:HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。

この透明支持基板を乾燥窒素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ホルトにα-セキシチオフェン(16)を入れ、更に別のモリブデン製の抵抗加熱ホルトにβ-(2'-N-メチルベンズイミダゾリル)-β-N-ジメチルアミノクマリン(EMI)を入れて真空蒸着装置に取り付けた。

この後、真空槽を3×10⁻⁴Paまで減圧し、160°C、前記ホルトに通電して297°Cまで加熱し、蒸着速度0.1～0.3mm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚20nmの半導体帯域とした。更に、EMIを入れた前記ホルトを通過して

0°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域の上に蒸着して膜厚80nmの絶縁体帯域(発光領域でもある)を得た。各蒸着時における前記基板の温度は室温であった。

この後、真空槽を開け、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この時同時に、電子ビームにより銅を加熱して蒸着速度0.1~0.3nm/秒でその銅を蒸着し、これにより前記マグネシウムに銅を混合して対向電極とした。

以上により、コレクトロルミネッセンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mgと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、それら両極間に直流5Vを印加したところ、電流密度が133mA/cm²の電流が流れ、緑色の発光を得た。この時の発光極大波長は4502nm、CIE色度座標はx=0.49、y=0.49、発光輝度136cd/m²、そして発光効率は0.031mWであった。

実施例2

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(サクス25mm×75mm×1.1mm:HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。

この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートにα-キンクチオフエン(T6)を入れ、別のモリブデン製の抵抗加熱ポートに2-(4-ヒドロキシエチル)-5-(4-チオツルフェニル)-1,3,4-オキサザリゾール(Ct-BuPBD)を入れ、更に別のポートにKU30を入れ、それらを真空蒸着装置に取り付けた。

この後、真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、T6の入った前記ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚20nmの半導体帯域とした。更に、Ct-BuPBDの入った前記ポートを通電して160°Cまで加熱し、透明支持基板上の半導体帯域の上に蒸着し、膜厚20nmの絶縁体帯域(電子障壁領域)を得た。

更に、KU30の入った前記ポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域/電子障壁領域上に蒸着し、膜厚60nmの絶縁体領域(発光領域)を得た。各蒸着時における前記基板の温度は室温であった。

この後、真空槽を開け、発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置した。更に、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度5~6nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この時同時に、電子ビームにより銅を加熱して0.1~0.3nm/秒で銅を蒸着し、そして上記のマグネシウムに銅を混合して対向電極とした。

以上により、コレクトロルミネッセンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mgと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、両極間に直流5Vを印加したところ、通常の照明下ではっきりと確認できる緑色発光を得た。しかし、3時間後に測定したところ、T6よりなる薄膜部分を白濁化しており、これは薄膜性を失していることを示している。

実施例3

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(サクス25mm×75mm×1.1mm:HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。

この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートにα-キンクチオフエン(T6)を入れ、別のモリブデン製の抵抗加熱ポートに2-(4-ヒドロキシエチル)-5-(4-チオツルフェニル)-1,3,4-オキサザリゾール(Ct-BuPBD)を入れ、更に別のポートにKU30を入れ、それらを真空蒸着装置に取り付けた。

この後、真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、T6の入った前記ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚20nmの半導体帯域とした。更に、Ct-BuPBDの入った前記ポートを通電して160°Cまで加熱し、透明支持基板上の半導体帯域の上に蒸着し、膜厚20nmの絶縁体帯域(電子障壁領域)を得た。

更に、KU30の入った前記ポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域/電子障壁領域上に蒸着し、膜厚60nmの絶縁体領域(発光領域)を得た。各蒸着時における前記基板の温度は室温であった。

更にこの後、真空槽を開けて発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この時同時に、電子ビームにより銅を加熱して0.1nm/秒で銅を蒸着し、上記のマグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。

以上により、コレクトロルミネッセンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極、Mgと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、両極間に直流12Vを印加したところ、電流密度が80mA/cm²の電流が流れ、緑色の発光を得た。この時の発光極大波長は493nm、CIE色度座標はx=0.48、y=0.44、発光輝度は126cd/m²、そして発光効率は10.1μJ/mWであった。

実施例4

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板（サ子ズ25mm×75mm×1.1mm;HOYA社製）を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホールダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートにα-ヒキシチオフェン（T6）を入れ、別のモリブデン製の抵抗加熱ポートに5,3",5"-テトラメチル- α -セクシフェニル（TBS）を入れ、更に別のポートに1,4-ヒス(2,2-ジアミノトリアニル)ベンゼン(DTMB)を入れ、それらを真空蒸着装置に取り付けた。

この後、真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、T6の入った前記ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚20nmの半導体帯域を得た。更に、TBSの入った前記ポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域の上に蒸着し、膜厚20nmの絶縁体帯域（電子障壁領域）を得た。更に、DTMBの入った前記ポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.5nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域／電子障壁領域上に蒸着し、膜厚70nmの絶縁体帯域（発光領域）を得た。各蒸着時における前記基板の温度は室温であった。

この後、真空槽を開け、更に発光層の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。その後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この同時に電子ビームによって銅を加熱して蒸着速度0.1~0.3nm/秒でその銅を蒸着し、これによって前記マグネシウムに銅を混合し、対向電極とした。

以上により、エレクトロルミネッセンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極とし、Mgと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、両極間に直流1Vを印加したところ、電流密度が $8.3mA/cm^2$ の電流が流れ、青緑色の安定な発光を得た。この時の発光極大波長は487nm、CIE色度座標はx=0.15, y=0.28、発光輝度は $180cd/m^2$ 、そして発光効率は0.22lm/Wであった。更に、17.5Vまで电压を上昇させたところ、電流密度が $73mA/cm^2$ のとき、発光輝度は $396cd/m^2$ であった。さらに印加电压を上げた場合、 $1000cd/m^2$ 以上の緑色発光を得た。

比較例1

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板（サ子ズ25mm×75mm×1.1mm;HOYA社製）を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホールダーに固定した。一方、

モリブデン製の抵抗加熱ポートにN,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルアミニル)-1,4'-ビス(アミノ)カルボン酸アミド(TPD)を入れ、別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにKU30を入れ、それらを真空蒸着装置に取り付けた。

その後、真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧し、TPDの入った前記ポートに通電して220°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚100nmを得た。更に、KU30の入った前記ポートを通電して235°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上のTPD層の上に蒸着し、膜厚100nmのKU30の層を得た。各蒸着時における前記基板の温度は室温であった。

更にこの後、真空槽を開けて発光槽の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この同時に電子ビームによって銅を加熱して蒸着速度0.2~0.3nm/秒でその銅を蒸着し、これに上って前記マグネシウムに銅を混合して対向電極とした。

以上によりエレクトロルミネッセンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極とし、Mgと銅の混合物よりなる対向電極を負極とし、両極間に直流20Vを印加したところ、電流密度が $387mA/cm^2$ の電流が流れ、緑色の発光を得た。この時の発光極大波長は451nmであり、発光輝度は $140cd/m^2$ であり、そして発光効率は0.081lm/Wであった。

比較例2

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板（サ子ズ25mm×75mm×1.1mm;HOYA社製）を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホールダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートにMPBを入れ、これらを真空蒸着装置に取り付けた。

その後、真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧し、TPDの入った前記のポートに通電して220°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚75nmを得た。

更にDTMBの入った前記のポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上のTPD層の上に蒸着し、膜厚60nmのDTMB層を得た。各蒸着時における前記の基板の温度は室温であった。

更にこの後、真空槽を開けて発光槽の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼ

に銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

この後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度1.7~2.8nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この同時に、電子ビームによって銅を加熱して蒸着速度0.03~0.08nm/秒で蒸着し、これによってマグネシウムに銅を混合して対向電極とした。

以上により、エレクトロルミネンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極とし、Mgと銅の混合物より成る対向電極を負極として、両極間に直流18Vを印加したところ、電流密度が 35mA/cm^2 の電流が流れ、青色の発光を得た。この時の発光極大波長は487nmであり、発光輝度は 100cd/m^2 であり、そして発光効率は $10,081\text{mW}$ であった。

実施例3,4と比較例1,2を比べた場合、実施例において比較例と同様以上の発光効率及び高い輝度が実現できていることが示された。

実施例5

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(セイコ25mm×75mm×1.1mm;HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートにα-セキシチオファン(T6)を入れ、別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにTB3を入れ、更に別のポートにKI30を入れ、これらを真空蒸着装置に取り付けた。

その後、真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、T6の入った前記のポートに通電して300°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚20nmの半導体帯域とした。更にTB3の入った前記のポートを通電して150°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域の上に蒸着し、膜厚20nmの絶縁体帯域(電子障壁領域)を得た。

更にKI30の入った前記のポートを通電して220°Cまで加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域/電子障壁領域上に蒸着し、膜厚60nmの絶縁体帯域(発光領域)を得た。各蒸着時における前記の基板の温度は室温であった。

更にこの後、真空槽を開け、発光槽の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。この後、マグネシウム入りのポートに通電して蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この同時に、電子ビームによって銅を加熱して蒸着速度0.1~0.3nm/秒でその銅を蒸着し、これによって前記のマグネシウムに銅を混合して対向電極とした。

以上により、エレクトロルミネンス素子の作製を終えた。

終えた。

この素子のITO電極を正極とし、Mgと銅の混合物より成る対向電極を負極として、両極間に直流15Vを印加したところ、電流密度が 60mA/cm^2 の電流が流れ、青色の発光を得た。この時の、発光極大波長は502nm、CIE色度座標はx=0.22, y=0.47、発光輝度は 60cd/m^2 、そして発光効率 $10,021\text{mW}$ であった。発光ストップルは長波長側の輝度強度が強まっており、KI30層に相應の発光以外の青色(CIE色子プレックスによると推定される)が認められた。

実施例6

透明電極として用いる膜厚100nmのITOが付いているガラス基板(セイコ25mm×75mm×1.1mm;HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールで30分間超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸漬して洗浄した。この透明支持基板を乾燥室素ガスで乾燥し、市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定した。一方、モリブデン製の抵抗加熱ポートにα-セキシチオファン(T6)を入れ、別のモリブデン製の抵抗加熱ポートにTB3を入れ、更に別のポートにKI30を入れ、これらを真空蒸着装置に取り付けた。

その後、真空槽を 3×10^{-4} Paまで減圧し、T6の入った前記のポートに通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着し、膜厚200nmの半導体帯域とした。

更に、KI30の入った前記のポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域/電子障壁領域上に蒸着し、膜厚60nmの絶縁体帯域(電子障壁領域)を得た。

更にKI30の入った前記のポートを通電して加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で透明支持基板上の半導体帯域/電子障壁領域上に蒸着し、膜厚60nmの絶縁体帯域(発光領域)を得た。各蒸着時における前記の基板の温度は室温であった。

更にその後、真空槽を開け、発光槽の上にステンレス鋼製のマスクを設置し、モリブデン製の抵抗加熱ポートにマグネシウムを3g入れ、電子ビーム蒸着装置のるつぼに銅を入れ、再び真空槽を 2×10^{-4} Paまで減圧した。

その後、マグネシウム入りのポートに通電し、蒸着速度4~5nm/秒でマグネシウムを蒸着した。この同時に、電子ビームによって銅を加熱して蒸着速度0.1~0.3nm/秒でその銅を蒸着し、これによって前記のマグネシウムに銅を混合して対向電極とした。

以上により、エレクトロルミネンス素子の作製を終えた。

この素子のITO電極を正極とし、Mgと銅の混合物より成る対向電極を負極として、両極間に直流15Vを印加したところ、電流密度が 100mA/cm^2 以上の電流が流れ、暗いところでは視認できる緑色の発光を得た。この時の発光

極大波長は528nmであった。通常のKU30の発光スペクトルに比べ、発光スペクトルが長波長側に移動して発光帶幅が大きくなってしまり、エキサイフレックス起源の発光の寄与が認められた。

実施例7

KU30とTBS、またはBiBHQのエキサイフレックスの形成の有無を調べるために、それぞれのジオキサン溶液を作り、KU30とTBS、KU30とBiBHQの溶液をそれぞれ混合し、更にマイクロフレート上に展開して乾燥及び固化した。更に360～380nmの波長域の紫外光を照射し、螢光色を検討したところ、KU30とTBSの混合固化物から黄色の螢光が生じたが、螢光性は減少した。また、KU30とBiBHQの混合固化物に対しては顕著に螢光が減少し、黄色螢光であることが観察された。

なお、KU30、TBS及びBiBHQの固体状態での螢光はそれぞれ緑色、青紫色、紫色であり、上記の混合固化物の螢光色はエキサイフレックスを形成していることを示している。KU30とt-BuPBD、MPVBとTBSは、エキサイフレックスの形成を示さなかった。実施例3～7により、電子障壁領域に用いる化合物は、発光領域に用いるエキサイフレックスを形成しないことが発光効率を上げる点で好ましいと結論される。これは、電子障壁領域と発光領域の界面で形成されるエキサイフレックスが非発光性再結合の場になるためである。

また、実施例3～7より、電子障壁領域の材料を選べばエキサイフレックスの問題は回避できることが示された。

実施例8

実施例1～7で用いた発光領域、電子障壁領域に用いた化合物の子オノ化カルボン酸を理研計器株式会社製、大気下光電子分光装置AC-1にて測定した。また、エネルギーキャップEgを光电流計測(M. Pope and C.E.S wenberg著Electronic processes in Organic crystals, Clarendon Press, New York, 1982, p207)により決定した。電子視和力AFは、 $AF = I_p / E_g$ によって求めた。以下の結果を表1に示す。

表 1

化合物名	I_p	E_g	AF
KU30	5.8	2.7	3.1
DTVB	6.0	2.7	3.3
TBS	5.8	3.3	2.5
t-BuPBD	6.0	3.5	2.5

表1に示されるように、電子障壁領域は発光領域に比べて小さい電子視和力を持っている。これにより、発光層内に電子を留める働きが生じる。なお、電子障壁領域は電子を輸送しないという性質を持つ必要はない。この点で、特開昭63-194393号公報に開示されている正孔注入層と異なっている。実際、ITO/PPD/KU30/t-BuPBD

Mg:Cu型のEL素子は、低电压でKU30により高輝度、高効率の発光を示した。これは、t-BuPBD層を電子の輸送されていることを示している。

実施例9

実施例1及び3～7のMISM素子がシンホールがない、正常にタトオードとして働いていることを調べるために、整流比を計測した。素子に順方向電圧Vを印加して電流を計測し、それを順方向電流とした。次に、逆方向電圧Vを印加して電流を計測し、それを逆方向電流とした。そして、整流比=順方向電流値/逆方向電流値とした結果は表2に示す通りである。

表 2

	整流比	印加電圧(V)
実施例1	3×10^4	9
実施例3	1.5×10^3	9
実施例4	1×10^3	17
実施例5	7.5×10^3	12
実施例6	1.5×10^3	15

表2に示すように 10^3 以上の優れた整流比を持つMISM型電子オード素子として働いていることがわかる。

実施例10

5,5'-ビペニル(2-(5-シクロヘキシル)-チオフェン)ビチオフェンの合成

2-チオフェン-5-シクロヘキシルチオフェン9.33gを無水テトラヒドロフラン10mlに溶解し、これをマグネンウム1gで滴下した。15分で滴下終了後、60°Cで1時間攪拌した(クリンヤール試薬混合)。

次いで、別容器で5,5'-ジチオモジチオフェル1.9gを無水テトラヒドロフラン10mlに溶解し、1,2-ビペニル(ジフェニルホスフィノ)セタンニッケルクロライド0.23gを添加後、先に合成したグリニニヤール試薬を滴下した。

滴下後、一晩還流攪拌した。反応後、反応液を希塩酸水溶液に投入し、析出した結晶を減圧収集アセトント30mlで洗浄した。次いで、昇華精製を2回繰り返し、アセトント300mlで攪拌洗浄し、濾過後乾燥した。

褐色を帯びた黄色粉末3.3g(收率43.9%)が得られた。融点312-140°Cであった。またマススペクトルより目的物の分子子オノ化 $m/z = 491$ のみが検出された。さらに、元素分析の結果及び計算値(計算値)を表3に示す。

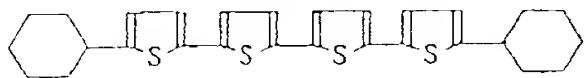
表 3

元素	C	H	N
実測値	68.12	6.05	-
$C_{21}H_{26}S_4$ として計算した値	67.97	6.11	-

また、これらの赤外線吸収スペクトル(IR範囲)

全第6回に示す。

以上のことより、上記黄色粉末は下記式



で表される5,5'-ビス[2-(5-フェニル-1,3-ジチオフェン)-1,3-フェニル]ビチオフェン(チオフェンオリゴマー誘導体)であることが確認された。

実施例11

(上記実施例10で得られた化合物がP型有機半導体であることをのぞむ)

ITO付透明ガラス基板(Hoya(株)製)をイソノヒカルアルコール中に浸漬し、超音波洗浄を、30分間行い、次いでこれを純水およびイソノヒカルアルコール層に順次浸漬した後、乾燥室をブロードして乾燥させた。次いで上記基板をUVオブン洗浄装置(サムコインター・シヨウナル社製)にて120秒間洗浄を行った。以上により洗浄工程を終えた。

次に、上記で洗浄したITO付透明ガラスをアルバック社製真空蒸着装置の基板ホルダーに取り付け、さらに40.0mgのチオフェン誘導体A(5,5'-ビス[2-(5-シクロヘキシル)-1,3-フェニル]ビチオフェン)の粉末を入れた抵抗加熱ポート(モリブデン製)を真空蒸着装置の通電端子に取り付けた。その後、真空層内を 10^{-5} Torrまで脱気し、次いで上記ポートに通電しポートを加熱した。蒸着速度2~4Å/秒にて膜厚1500Åの蒸着薄膜を基板上に作製した。なお、膜厚は蒸着終了後、触針式膜厚計(デタック3030、アルバック社販売)で測定した。真空層を大気圧に戻し、チオフェン誘導体Aの蒸着薄膜を形成した基板を取り出し、これの上部にスチレン樹脂のマスクをかけ、前記基板ホルダーに再び取り付けた。更に、別の抵抗加熱源であるタンゲステン製フィラメントにアルミニウムを入れ、再び真空層内を 10^{-5} Torrまで脱気した。上記フィラメントに通電し、蒸着速度1~4Å/秒にて膜厚500Åのアルミニウム電極を作製した。

以上の工程を経て、基板上にITO電極、チオフェン誘導体A層およびAl電極を順次積層してなるダイオード素子を作成した。なお、上記工程を通して基板温度は室温に保った。

順方向における電流密度(mA/cm^2)~電圧(V)特性の評価を次のようにして行った。即ち、ITO電極を陽極に、Al電極を陰極にして、直流电压を0.2Vおきに上昇させ、電圧印加時の電流をエレクトロメータ(ケイズ電子社製617型)にて測定した。電圧変化域は0~6Vであった。この結果として得た電流密度~電圧を第5回に示す。電圧1~3Vの領域にMSダイオードでよくみられる直線領域(電流 $\propto \exp(\text{電圧})$)が存在した。(参考文献、S.M.Sze著「Physics of Semiconductor」John Wiley & Sons, 1981年、第2版、p80及び262)

次に、ITO電極を陰極に、Al電極を陽極にし、上記

逆方向の電流密度~電圧特性を評価した。上記と同じにして電圧印加時の電流を測定した。電圧変化域は0~6Vであった。なお、逆方向の電圧を一符号を付けて表示する。

逆方向の電流は電圧にほどんど依存せず、極めて小さい値($10^{-8}\text{A}/\text{cm}^2$ 以下)を示した。印加電圧±6Vにおける整流比は 1.2×10^{10} であった。以上の結果、有機P型半導体として上記実施例10の化合物が機能したことを証明している。

実施例12

(チオフェンオリゴマー誘導体の合成)

1,1'-ビス[5-(2,2'-ジチオフェニル)-1,3-フェニル]の合成

5-ブロモ-2,2'-ジチオフェニル40.8gを無水テトラヒドロフラン10mlに溶解し、これをマグネシウム1.6gで滴下した。滴下終了後、60°Cで1時間搅拌した(クリーブル試験管合成)。

次いで、1,1'-ビス[5-(2,2'-ジチオフェニル)-1,3-フェニル]45.6gを無水テトラヒドロフラン10mlに溶解し、ビス(トリフルオロメチルスルfonyl)パラジウム(0)0.6gとビス(イソブチル)アルミ늄ヒドリド2.37mlを添加し、窒素気流下で温て30分間搅拌した。搅拌後、先に合成したグリニッケル試験管を滴下し、一夜還流搅拌を行った。

反応後、反応液を希塩酸水溶液に投入し、析出した結晶を減圧濾取し、アセトントン300mlで洗浄し、さらに熱ヘンゼン600mlにて搅拌洗浄し、濾取した。得られた粗生成物の昇華精製を2回繰返し、さらに得た結晶を熱ヘンゼン300mlで2回搅拌洗浄し、濾取後乾燥した。その結果、黄色粉末3.9g(収率16%)が得られた。このもののIR3分钟を行ったところ融点は188°Cであった。また、元素分析結果(分子式 $C_{20}H_{16}S_4$)が検出された。さらに、元素分析の結果及び論理的(計算値)を表4に示す。

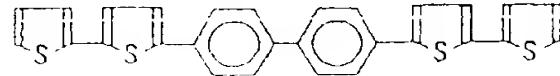
表

4

元素	C	H	N
実測値	69.35	3.91	—
$C_{20}H_{16}S_4$ として計算した値	69.67	3.76	—

また、これらの赤外線吸収スペクトル(KBr錠剤法)を第8回に示す。

以上のことより、上記黄色粉末は下記式



で表される1,1'-ビス[5-(2,2'-ビチオフェニル)-1,3-フェニル]ビチオフェン(チオフェンオリゴマー誘導体)であることを確認された。

実施例13

(上記実施例12で得られた化合物がP型有機半導体であ

ることの証明)

実施例10で得られた化合物の代わりに、上記実施例12で得られた化合物を用い、その膜厚を500Å、Al電極の蒸着速度を10~20Å/秒とした以外は実施例11と同様にしてダイオード素子を作製した。さらに、実施例11と同様の方法で、電圧印加時の電流を測定した。電圧変化域は0~1.2Vであった。この結果として得た電流密度-電圧特性を第7図に示す。同様に直線領域の電流 $\propto \exp(-\text{電圧})$ 上が電圧0.1~1.5Vにて明らかに存在した。

次に、実施例11と同様にして逆方向の電圧印加時の電流を測定した。電圧変化域は0~1.2Vであった。なお、逆方向の電圧を+符号を付けて表示している。

逆方向の電流は電圧に依存せず、極めて小さい値となつた。例えは印加電圧=1.2Vにおいては $1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ しか電流が流れず、したがつて、印加電圧±1.2Vにおける整流比は 6×10^6 となつた。以上のようにて実施例12で得られた化合物がP型有機半導体であることを示している。

実施例11

透明電極として用いる膜厚100nmのITO付きのガラス板(サイズ25mm×75mm×1.1mm、HOYA社製)を透明支持基板とし、これをイソプロピルアルコールにて30分超音波洗浄し、更にイソプロピルアルコールに浸し、これを取り出し乾燥空素にて吹きつけ乾燥を行つた。その後、UVオゾン洗浄装置(サムコインターナショナル社製、UV300)にて2分間洗浄を行つた。

市販の真空蒸着装置の基板ホルダーに固定し、モリブデン製の抵抗加熱ポートに実施例12で得られた化合物を入れ、別のポートに表5(式D)で表わされる電子障壁材料を入れた。さらには別のポートにトリス(8-キノリノール)アルミニウムを入れ、これら抵抗加熱ポートを真空蒸着装置に取り付けた。

この後、真空槽を 1×10^{-5} Torrまで減圧し、実施例12の化合物の入ったポートを通電加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で蒸着し、膜厚20nmの半導体帯域とした。次に表5(式D)で表わされる電子障壁材料の入ったポート

を加熱し、蒸着速度0.1~0.3nm/秒で蒸着し、膜厚10nmの電子障壁領域とした。さらにトリス(8-キノリノール)アルミニウムの入ったポートに加熱し、蒸着速度0.1~0.2nm/秒で蒸着し、膜厚60nmの発光層とした。各蒸着時における基板温度は全温であつた。

この後、真空槽を開け、発光層の上にステンレススクリを設置し、更にモリブデン製の抵抗加熱ポートにイグニシングウムを入れて取り付けた。更に、フィラメント型の抵抗加熱炉にマグネシウムを入れ、取りつけ真空槽をり $\times 10^{-6}$ Torrまで減圧した。

マグネシウムの入ったポートに通電を行ひ1nm/秒の蒸着速度でMgを蒸着した。このとき同時にインジウムの入ったフィラメントに通電し0.1nm/秒の蒸着速度で蒸着し、Mg:Inの電極を膜厚100nmで形成した。以上によりレクトロルミネッセンス素子の作製を終了した。

この素子のITOを陽極、Mg:Inを陰極とし、直流通電を印加したところ 55 mA/cm^2 の電流が流れ 920 cd/m^2 の輝度の青色発光を得た。発光効率は 0.83 lm/W であった。

実施例12

用いた発光層の材料を(-BuVPBi)(表5における式6の化合物)としたこと以外は、実施例11と同様にして発光層までの作製を行つた。

その後、基板をむしり、取りつけられた(-BuVPBi)入りの抵抗加熱ポートを加熱し、膜厚20nmの正孔障壁領域を作製した。その後、実施例11と同様にMg:In電極を形成した。

ITOを陽極、Mg:Inを陰極とし、直流通電を追加したところ、 53 mA/cm^2 の電流が流れ、 1200 cd/m^2 の青色発光が生じた。このときの発光効率は 0.81 lm/W であり青色LEDとして極めて優れたものであった。

実施例13~20

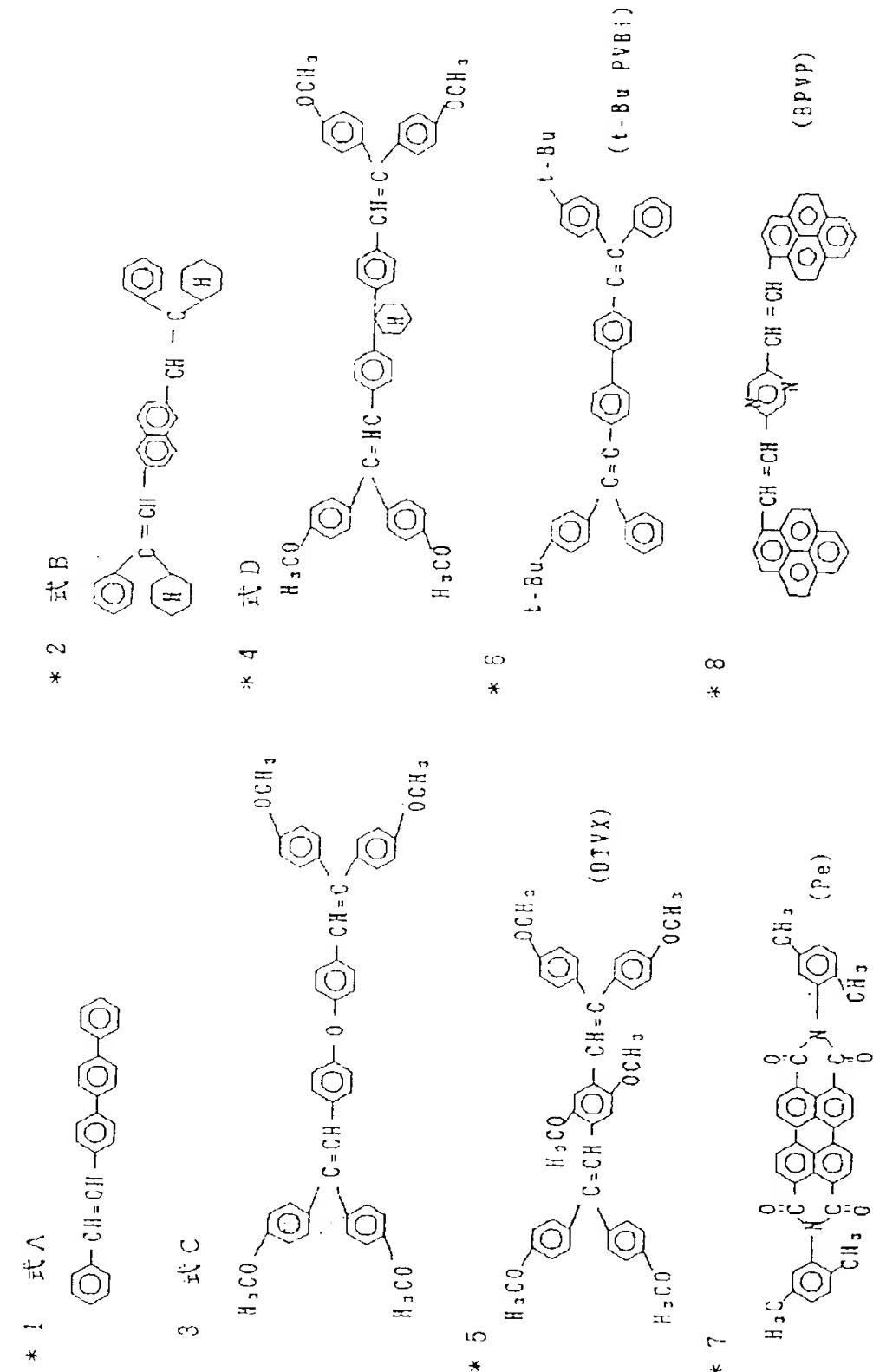
実施例11と同様にして、表5で示す半導体帯域の材料、電子障壁材料、発光層の材料を用い、素子を作製し、同様に直流通電を印加し電流密度、発光強度、発光色を計測した。結果を表5に示す。

表 5

	半導体導域の材料	電子障壁層の材料	発光層の材料
実施例 1 6	実施例10の化合物	下記式Aの化合物 ^{*1}	D T V X ^{*5}
実施例 1 7	実施例12の化合物	下記式Aの化合物 ^{*1}	D T V X
実施例 1 8	α -セキシチオフェン	下記式Bの化合物 ^{*2}	D T V X
実施例 1 9	実施例12の化合物	下記式Cの化合物 ^{*3}	t-B u P V B i ^{*6}
実施例 2 0	実施例12の化合物	下記式Dの化合物 ^{*4}	t-B u P V B i
実施例 2 1	実施例12の化合物	下記式Cの化合物 ^{*3}	P e ^{*7}
実施例 2 2	実施例12の化合物	下記式Cの化合物 ^{*3}	B P V P ^{*8}

表 5 (つづき)

	印加電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光輝度 (cd/m ²)	発光色
実施例 1 6	1 0	1 6 0	2 8 0	緑味青
実施例 1 7	1 2	8 0	1 5 0	緑 青
実施例 1 8	1 2. 5	1 6 0	6 2	黃橙色 青綠
実施例 1 9	8	1 5 3	3 4 0	青色 青味青
実施例 2 0	8	4 7	2 1 3	發光 青色發光
実施例 2 1	7. 5	1 2 0	7 0 0	赤色發光
実施例 2 2	5	6 0	3 0 0	橙色發光



産業上の利用可能性

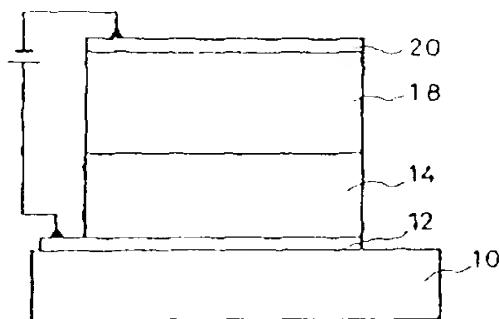
本発明によれば、絶縁体であるトリフェニルアミン誘導体を正孔注入層として用いた、陽極・正孔注入層・発光層・陰極型の素子と同様以上の実用化できる性質を有する日素子を得ることができる。また、面発光が可能で

あり、発光が安定しており、しかも簡易に作製することができる。

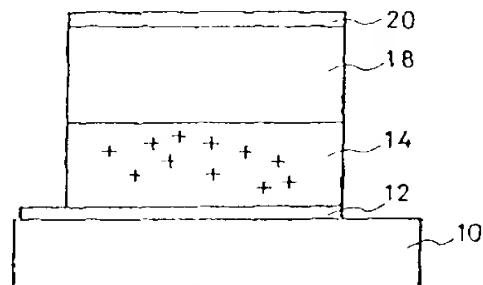
さらに、発光効率が減少、電子安定性の欠如の原因となる多孔性アセチルグリコール酸の間隔を回避することができます。また、有機MISIM型電子注入素子において発光素子

を実現することができる。

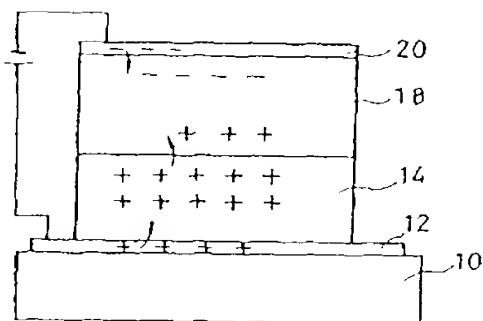
【第1図】



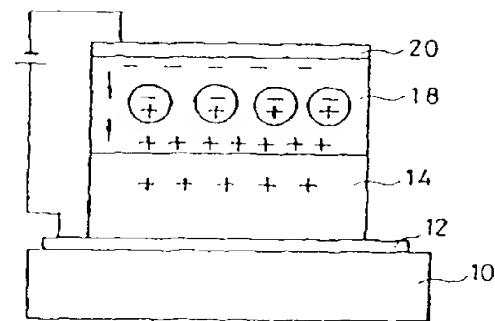
【第2図】



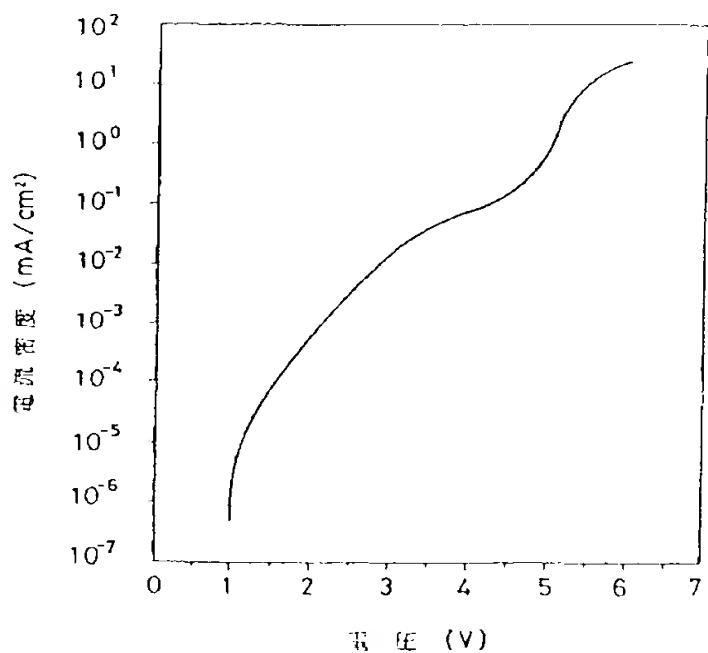
【第3図】



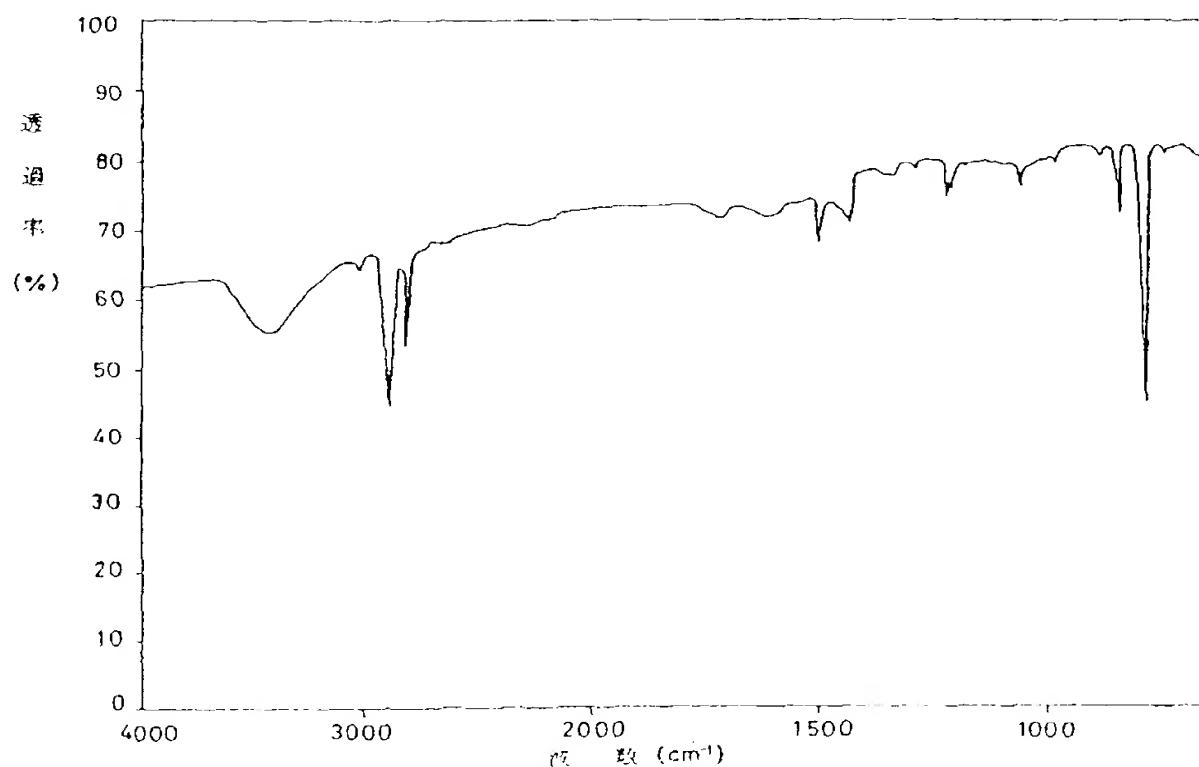
【第4図】



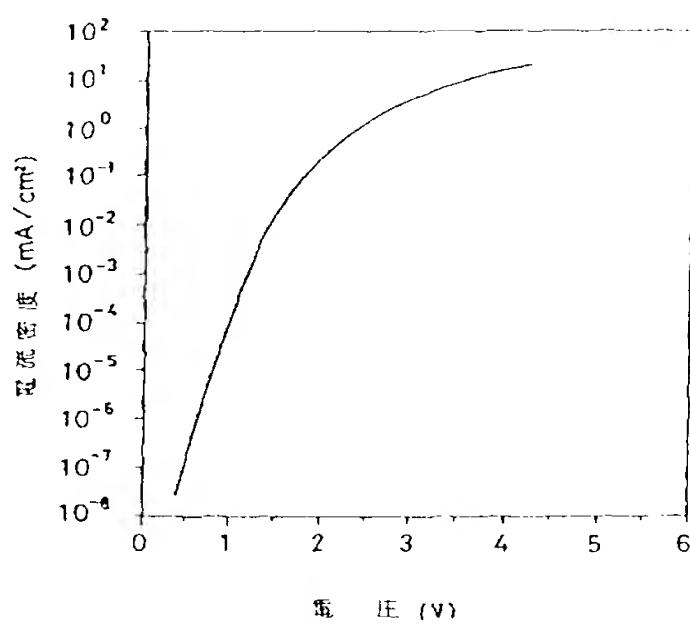
【第5図】



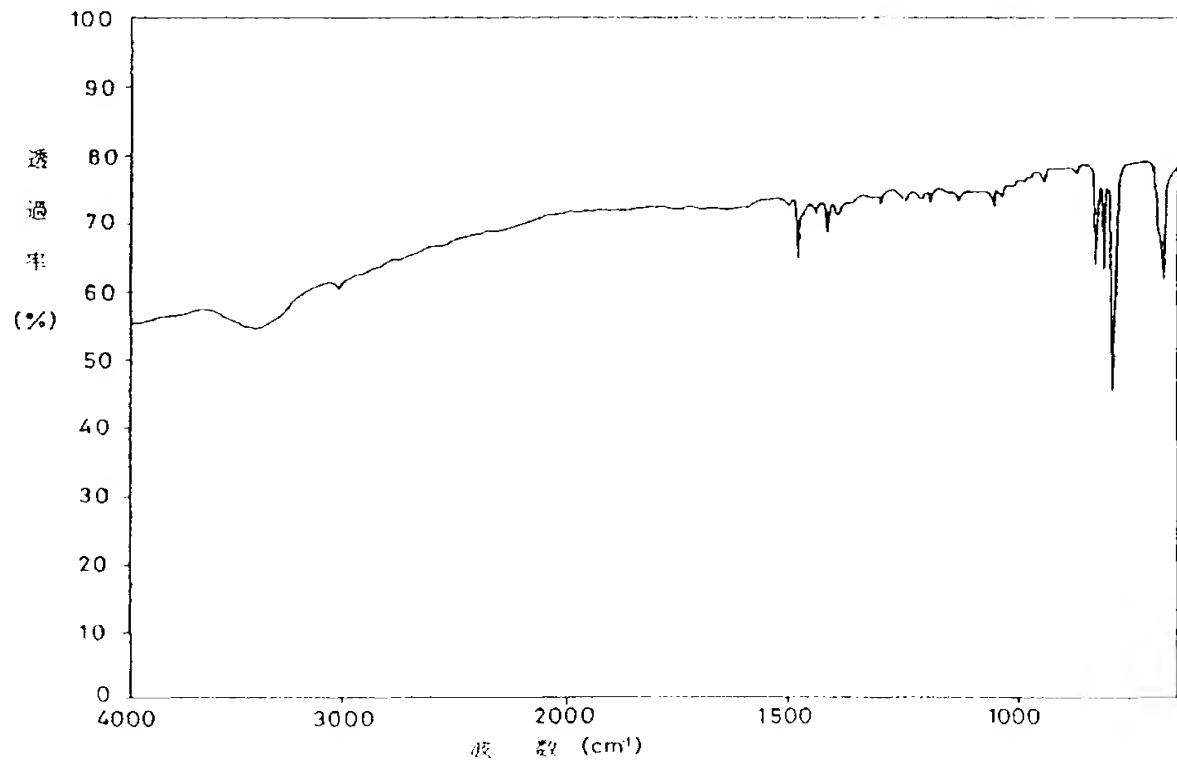
【第6図】



【第7図】



【第8図】

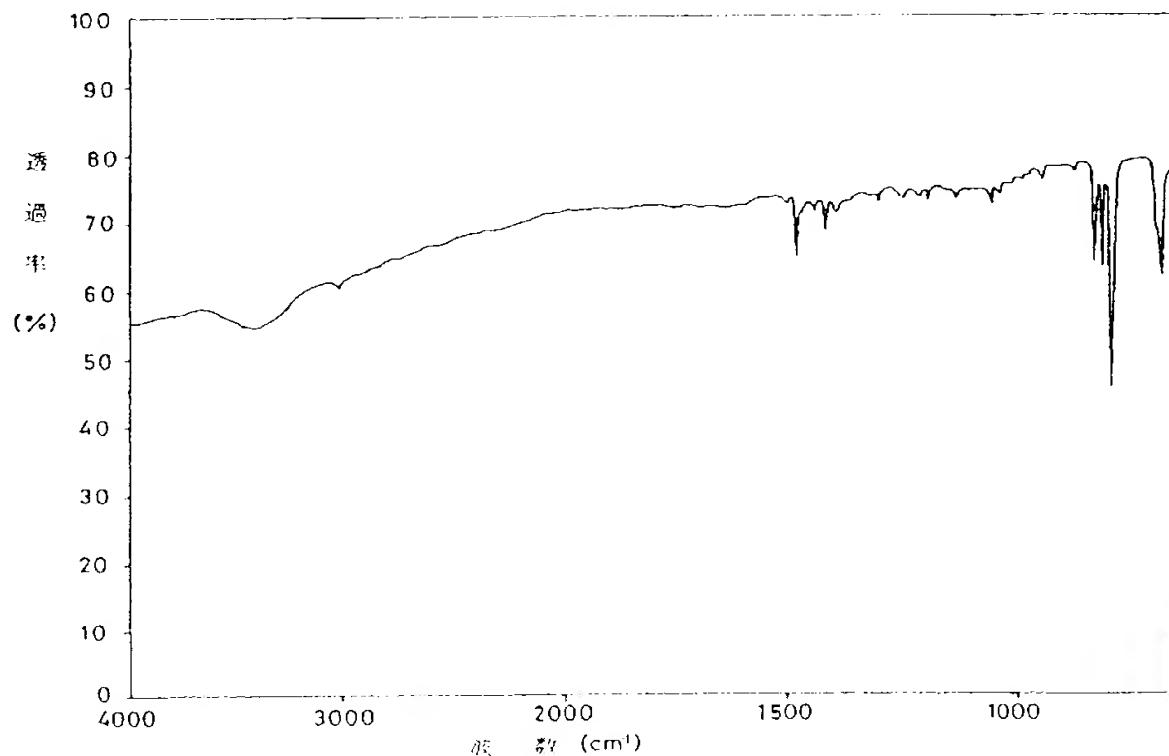


アクリルマレイン酸の続き

- (56) 参考文献 特開 平1-142031 (J.P., A)
 特開 平3-77299 (J.P., A)
 特開 平2-10693 (J.P., A)
 特開 平2-12795 (J.P., A)
 特開 平3-8375 (J.P., A)
 特公 平2-6767 (J.P., B 2)
 POLYMER, 1983, Vol. 24,
 p748-754
 Appl. Phys. Lett., Vo
 l. 51, No. 12, p913-915 (1987)

- (58) 調査) 市分野(10), CL(6), DB(6)
 H05B 33/00 - 33/23
 C09K 11/06

【第8図】



プロントマーの脱離

(56) 参考文献 特開 平1-112031 (J.P., A)
 特開 平3-77299 (J.P., A)
 特開 平2-10693 (J.P., A)
 特開 平2-12795 (J.P., A)
 特開 平3-8375 (J.P., A)
 特公 平2-6767 (J.P., B2)
 POLYMER, 1983, Vol. 24,
 p748-751
 Appl. Phys. Lett., Vo
 l. 51, No. 12, p913-915 (1987)

(58) 調査局 分野(10), CL⁶, DB名
 H05B 33/00 → 33/03
 C09K 11/06